

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

PCT

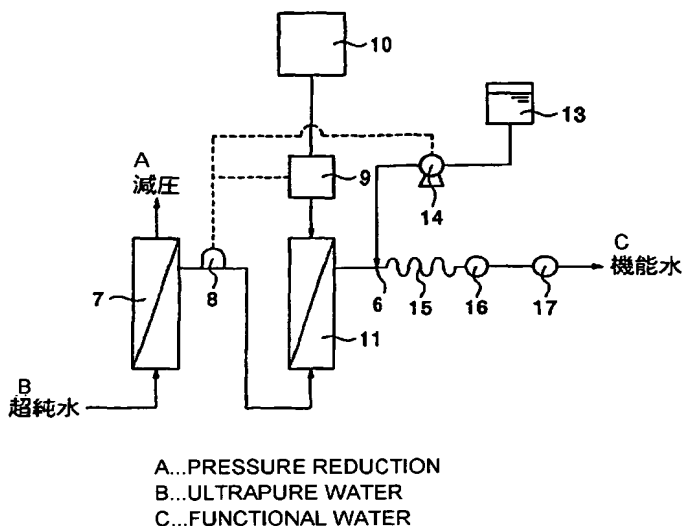
(10) 国際公開番号
WO 03/097223 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01F 1/00, C02F 1/78 [JP/JP]; 〒160-0023 東京都 新宿区 西新宿三丁目 4 番 7 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03289
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 18 日 (18.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-142032 2002 年 5 月 16 日 (16.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.)
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森田 博志 (MORITA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒257-0028 神奈川県 秦野市 東田原 637-1 Kanagawa (JP). 井田 純一 (IDA, Junichi) [JP/JP]; 〒306-0022 茨城県 古河市 横山町 2-1-14 Ibaraki (JP). 塚本 和巳 (TSUKAMOTO, Kazumi) [JP/JP]; 〒330-0034 埼玉県 さいたま市 土呂町 1-29-9-102 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒101-0041 東京都 千代田区 神田須田町一丁目 4 番 1 号 T S I 須田町ビル 8 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CONTINUOUS DISSOLVING DEVICE, CONTINUOUS DISSOLVING METHOD, AND GAS-DISSOLVED WATER SUPPLY

(54) 発明の名称: 連続溶解装置、連続溶解方法及び気体溶解水供給装置



(57) Abstract: A continuous dissolving device having a dissolving unit for dissolving gas in a mainstream liquid is characterized by having a flowmeter for measuring the flow rate of the mainstream liquid and outputting a signal representing the measurement value and a flow-rate control mechanism for controlling the amount of supplied gas according to the signal inputted. A continuous dissolving method for continuously dissolving gas into a mainstream liquid is characterized in that the amount of supplied gas is controlled according to the flow rate of the mainstream liquid. With the device or method, it is possible to stably produce a solution with a constant concentration even if the flow rate of the mainstream liquid varies, thereby supplying a purified water or a surface-treatment water used for an electronic material needing an extremely precise, clean surface without waste.

(57) 要約: 主流液体に気体を溶解させる溶解部を有する連続溶解装置において、主流液体の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計と、入力される該信号に基づいて気体の供給量を制御する流量制御機構を有することを特徴とする連続溶解装置、及び、主流液体に気体を連続的に溶解させる連

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, IT).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

連続溶解方法において、主流液体の流量に基づいて気体の供給量を制御することを特徴とする連続溶解方法が開示されている。開示された装置或いは方法によれば、主流液体の流量が変動しても、安定して一定濃度の溶液を得ることができるため、とりわけ精密な清浄表面を必要とする電子材料に用いる洗浄水や表面処理水を無駄なく供給することができる。

明細書

連続溶解装置、連続溶解方法及び気体溶解水供給装置

技術分野

- 5 本発明は、連続溶解装置及び連続溶解方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、主流液体の流量が変動しても、安定して一定濃度の溶液を得ることができ、とりわけ精密な清浄表面を必要とする電子材料に用いる洗浄水や表面処理水を無駄なく供給することができる連続溶解装置及び連続溶解方法に関し、また、本発明の連続溶解装置を備えた洗浄用気体溶解水供給装置に関するものである。

10

背景技術

- 電子材料のウェット洗浄プロセスでは、超純水に特定の気体や特定の薬液を微量に溶解させて調製された、いわゆる洗浄用機能水の実用性が認められるようになり、その普及が進んでいる。溶解部又は脱気部と溶解部に、気体透過性の膜を内蔵したモジュールを適用する装置が一般的に用いられる。主流液体に予備脱気を施すことにより、飽和濃度以内であれば供給する気体を全て溶解させることができるので、有用な溶解装置となっている。

- しかし、水素などの特定の気体又は特定の気体と薬液を溶解する装置は、一定流量の主流液体が供給されている場合にのみ、目的濃度の気体や薬液を溶解した機能水が精度よく得られるものであった。主流液体の供給量が何らかの外的要因で変動したり、節水などのために変動させられた場合には、得られる機能水の気体や薬液の濃度が変動する点に、実用上の問題があった。

- また、機能水を使用しない時間帯は、特定の気体の供給を止めて、主流液体のみを少量流通し続ける場合がある。この後、機能水を使う時間帯に入ったときに、特定の気体の供給を開始しても、その溶解濃度が所定の値に達して安定するまでに時間がかかることも、実用上の問題となっていた。

溶存する気体の濃度を安定化するために、溶解装置の下流側に設けた濃度計測部からの出力信号を受け、溶解させるべき気体の供給量を制御するフィードバック機構が一般に行われている。しかし、この機構を機能水の調製に適用しても、望ましい結果

は得られない。少なくとも、フィードバックの遅れ時間の間は、所望でない濃度の機能水が調製され、いわゆるPID制御を行っても、濃度のハンチング現象は避けられないためである。

- このために、主流液体の流量が変動しても、機能水の水質すなわち気体や薬液の濃度
5 度が安定な状態を保ち得る連続溶解装置及び連続溶解方法が求められていた。

本発明は、主流液体の流量が変動しても、安定して一定濃度の溶液を得ることができ、とりわけ精密な清浄表面を必要とする電子材料に用いる洗浄水や表面処理水を無駄なく供給することができる連続溶解装置及び連続溶解方法を提供することを目的としてなされたものである。

- 10 また、安定して一定濃度の溶液を得ることができる連続溶解装置を利用した気体溶解水供給装置を提供することを目的とする。

発明の開示

- 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、主流液体の流量を
15 計測して計測値の信号を出力する流量計と、入力される該信号に基づいて気体の供給量又は気体と他の液体の供給量を制御する流量制御機構を設けることにより、主流液体の流量が変動しても、気体や薬液の濃度が一定である機能水を安定して製造し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

- 20 (1) 主流液体に気体を溶解させる溶解部を有する連続溶解装置において、主流液体の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計と、入力される該信号に基づいて気体の供給量を制御する流量制御機構を有し、且つ気体を溶解させる溶解部の上流部分に主流液体の脱気装置を有することを特徴とする連続溶解装置、
- (2) 主流液体が純水又は超純水である第1項記載の連続溶解装置、
- 25 (3) 主流液体に他の液体を注入する手段を有し、該他の液体の注入量を該信号に基づいて制御するようにした、第2項記載の連続溶解装置、
- (4) 主流液体に気体又は気体と他の液体を連続的に溶解させる連続溶解方法において、気体を溶解する前に該主流液体を脱気し、脱気前又は脱気後の主流液体の流量に基づいて気体の供給量又は気体と他の液体の供給量を制御することを特徴とする連続溶解方法、

(5) 純水または超純水の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計および入力される該信号に基づいて純水または超純水に溶解させる気体の供給量を制御する流量制御機構を有する気体溶解装置と、該気体溶解装置への純水または超純水の供給量を調整する水量調整手段とを具備した気体溶解水製造部が設けられるとともに、ユースポイント
5 で使用されなかった余剰の気体溶解水を受ける水槽と、気体溶解水が水槽からユースポイントへ向かい、余剰の気体溶解水が水槽に戻る配管系と、該気体溶解水製造部で得られた気体溶解水を該水槽に供給する気体溶解水供給配管とを具備した気体溶解水供給部が設けられ、該水槽の水位により、該水量調整手段を制御するようにした気体溶解水供給装置、及び

- 10 (6) 水槽は密閉型であり、シールガスを供給する供給部を備えており、供給するシールガスは気体溶解水に溶解している気体と同一である第5項記載の気体溶解水供給装置、
を提供するものである。

さらに、本発明の好ましい態様として、

- 15 (7) 気体の供給量制御が、比例制御又はPID制御である第1項記載の連続溶解装置、

(8) 溶解部が気体透過性の膜を内蔵したモジュールからなることを特徴とする第1項記載の連続溶解装置、

- (9) 脱気装置が気体透過性の膜を内蔵したモジュールからなることを特徴とする第
20 1項記載の連続溶解装置、

(10) マスフローコントローラーからなる流量制御機構を有する第1項記載の連続溶解装置、

(11) 気体が、水素、酸素、窒素、ヘリウム、アルゴン、オゾン、アンモニア、若しくは二酸化炭素、又はそれらの混合気体である第1項記載の連続溶解装置、

- 25 (12) 主流液体流通配管は他の液体を注入する注入部を有し、さらにその注入部は混合手段の前段に設けられている第3項記載の連続溶解装置、

(13) 流量可変性の薬注ポンプからなる流量制御機構を有する第3項記載の連続溶解装置、

(14) 他の液体が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テト

ラメチルアンモニウム、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、燐酸、酢酸、蔞酸又は過酸化水素を含む溶液又はこれらの混合液である第3項記載の連続溶解装置、及び、

(15) 気体の供給量の制御が、比例制御又はPID制御である第4項記載の連続溶解方法、

5 を挙げることができる。

図面の簡単な説明

Fig. 1は、本発明装置の一の態様の工程系統図であり、Fig. 2は、本発明の気体溶解水供給装置の他の態様を示す工程系統図である。

10 図中符号は6は注入部、7は膜脱気装置、8は流量計、9はマスフローコントローラ、10は水素ガス発生器、11は気体溶解膜モジュール、13はアンモニア水貯槽、14は薬注ポンプ、15はインラインミキサー、16は溶存水素濃度計、17はpH計、19は弁、21は水槽、22及び22'は配管、25は水位計、26はシールガス供給管、28は気体溶解水供給配管、30は覆いである。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明の連続溶解装置は、主流液体に気体を溶解させる溶解部を有する連続溶解装置において、主流液体の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計と、入力される該信号に基づいて気体の供給量を制御する流量制御機構を有する。本発明の連続溶解方法においては、主流液体に気体又は気体と他の液体を連続的に溶解させる連続溶解方法において、主流液体の流量に基づいて気体の供給量又は気体と他の液体の供給量を制御する。

25 本発明装置及び本発明方法は、主流液体が純水又は超純水であり、気体又は気体と共にアルカリ若しくは酸を溶解した水溶液である機能水の製造に好適に適用することができる。本発明において、純水とは、不純物をできる限り取り除いた純粋の水とほとんど同一とみなすことができる純度の高い水であり、超純水とは、水中の懸濁物質、溶解物質及び不純物を高効率に取り除き、溶解物質が $1\mu\text{g/L}$ レベルの極めて高純度の水である。純水又は超純水に気体を溶解した水溶液又は気体とアルカリ若しくは酸を溶解した水溶液を溶解した機能水は、半導体用基板、液晶用基板、フォトマスク

用基板、ハードディスク用基板などの電子材料用の洗浄水、表面処理水などとして好適に用いることができる。

本発明においては、気体の供給量制御が比例制御又はP I D制御であることが好ましい。主流液体の流量の変動に対して、気体の供給量を比例的に制御することにより、
5 又はP I D制御により、常に一定の濃度の気体を溶解した機能水を製造することができる。

本発明に用いる主流液体の流量を計測する流量計に特に制限はなく、例えば、オリフィス流量計、ベンチュリー流量計などの絞り方式の流量計、抵抗体流量計、面積式流量計、層流流量計などの液体抵抗方式の流量計、カルマンうず流量計、スワール流量計、フルイディック流量計などの液体振動方式の流量計、容積式流量計、翼車流量計、水撃方式の流量計、電磁流量計、超音波流量計などを挙げることができる。なか
10 ども、水の汚染を避けるために、摺動部がないカルマンうず流量計、超音波流量計が望ましい。本発明においては、これらの流量計により主流液体の流量を計測し、出力される計測値の信号に基づいて、気体の供給量又は気体と他の液体の供給量を制御す
15 る。

本発明において、主流液体（純水又は超純水）に気体を溶解する場合、供給された気体が純水又は超純水に完全に溶解することが好ましい。供給された気体が主流液体（純水又は超純水）に完全に溶解するために、主流液体を予め脱気しておくことが必要である。主流液体（超純水又は純水）を脱気しておけば、理想的には、主流液体
20 （超純水又は純水）に既に溶解していた種々の気体は除去され、所望の気体を溶解することができる気体溶解の容量が増加する。このような状態の主流液体（超純水又は純水）において、その気体溶解容量が所望気体の供給量以上であれば、供給されるガスの量は完全に溶解することが可能である。逆に言えば、所望の気体の溶解前に主流液体（超純水又は純水）中に種々の気体が残留していると主流液体（超純水又は純水）に所望の気体を溶解する容量が不足して、所望の濃度にはならない。このような
25 ことでは、主流液体（超純水又は純水）の流量変化に基づいて主流液体（超純水又は純水）中に溶解する気体の濃度を所望の濃度に設定できなくなるおそれがある。特に、溶解度の小さい気体、例えば水素ガスを主流液体（超純水又は純水）に溶解させる場合、たとえ主流液体（超純水又は純水）の流量が変動しても、一定の濃度にたもつた

めには、予め主流液体（超純水又は純水）を脱気しておくことが必要である。主流液体（超純水又は純水）を気体溶解前に脱気しておくことにより、主流液体（超純水又は純水）の流量を計測している計測計の信号が入力されて流量制御機構によって、供給される気体の供給量が速やかに制御され、そして、気体の供給量が完全に溶解することで、所望の濃度に設定できる。たとえ、主流液体（超純水又は純水）の流量が変化しても、このような機構によって、速やかに、所望の濃度に復帰する。

主流液体（超純水又は純水）を脱気する方法に特に制限はないが、純水又は超純水を気体透過性の膜を内蔵したモジュールからなる膜脱気装置で処理し、溶存する気体を除去して水の気体溶解キャパシティを高めたのち、飽和溶解度以下の量の気体を溶解部に供給することが好ましい。気体の溶解部に特に制限はないが、気体透過性の膜を内蔵したモジュールからなる溶解部であることが好ましい。溶解部に流入する主流液体と供給された気体は、それぞれ溶解部の液相部と気相部に一定時間滞留するので、該モジュールは気体の供給量の変動や若干の時間的遅れに対して緩衝機能を発揮し、溶解した気体の濃度の変動の少ない機能水を安定して製造することができる。溶解する気体に特に制限はなく、例えば、水素、酸素、窒素、ヘリウム、アルゴン、オゾン、アンモニア、二酸化炭素などを挙げることができる。純水又は超純水に水素、酸素、ヘリウム、アルゴンなどを溶解した機能水により、電子材料の表面に付着した微粒子を除去することができる。純水又は超純水にオゾンなどを溶解した機能水により、電子材料の表面に付着した有機物と金属分を除去することができる。純水又は超純水に二酸化炭素を溶解した機能水により、静電気の発生を防止することができる。

本発明において主流液体の流量を測定する位置は、気体を溶解させる溶解部の前であればよい。上記脱気部の前又は後のどちらで主流液体の流量を測定してもよい。

本発明において、純水又は超純水にガスの溶解とともに他の液体を注入する場合、主流液体流通配管に他の液体を注入する注入部を設ける。注入部はインラインミキサーのような混合手段の前段に設ける。注入部は薬注ポンプを介して他の液体の貯槽につながっている。他の液体として供給される液体は、多くの場合水溶液であるので、比較的容易に主流液体である純水又は超純水に均一に混合される。液体の流量制御は、薬注ポンプのパルス制御による流量調整により行うことができる。ガスを溶解する場合と同様、主流液体の流量を流量計で測定し、測定値を薬注ポンプが有する流量制御

機構に入力して、液体の主流液体への注入量を制御する。

本発明において、溶解する他の液体に特に制限はなく、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカリの水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、リン酸、酢酸、蔞酸などの酸の水溶液、過酸化水素水などを挙げることができる。又混合液としてアンモニアと過酸化水素水の混合液、アンモニアとフッ酸の混合液を挙げることができる。

本発明においては、主流液体に気体及び他の液体を併用して溶解することができる。気体及び他の液体の主流液体への供給量制御は、気体を単独で供給する場合と同様にして行うことができる。溶解する気体及び他の液体としては、上記の単独で溶解する気体及び他の液体を適宜組み合わせて用いることができる。例えば、水素とアンモニア水を超純水に溶解することにより、機能水の微粒子を除去する効果を高めることができる。

本発明においては、必要水量の変動に応じた機能水の製造が、自動的に行われ、極めて有用である。例えば、5 L/分の水量を必要とする洗浄機4台に機能水を供給する場合、それぞれの洗浄機の状態（機能水使用/不使用）によって、必要水量は0 L/分～20 L/分の間で変化する。従来では20 L/分の一定条件で機能水を供給し続け、余剰機能水は洗浄機側か機能水製造装置から排出することになるが、本発明では必要水量に応じて一定濃度の機能水を製造できるから、余剰水の排出をなくすることができる。

また、しばらく機能水が必要でない時間帯にも、滞留中の菌繁殖などによる水質悪化を防ぐために通常の条件で流しつづけるか、気体、薬液の供給を停止した上で純水もしくは超純水を少量流しつづける、少流量通水が一般的に行われる。少流量通水後の再使用に際しては、水の流量を上げ、気体、薬液の供給を再開するが、このときに所定濃度に達するまでに従来では数分～十数分間かかり、この間洗浄できない状態であるが、本発明では少流量通水中もその水量に応じた気体、薬液の供給を継続しつづければ、洗浄再開時にも直ちに所定濃度の機能水を得ることができる。

上述のようにして本発明の連続溶解装置で得られた所定濃度の気体溶解水（機能水）は、電子材料用の洗浄水、表面処理水として使用されるユースポイントへ配管を介して供給され、使用される。溶解装置から直接ユースポイントへ送給されてもよい

が、機能水は一旦水槽に受け、水槽とユースポイント間で形成する循環型供給配管を介して供給することもできる。ユースポイントへ供給された機能水は、不要時には、あるいは使用量が少ないときには余剰の未使用機能水として配管から排出されずに、循環配管を経由して水槽に戻る。ガスを溶解した未使用の機能水はほとんどガス溶解濃度は変化せず再利用できるので、水槽には所定水位から低下した減量分の機能水のみを補給するだけでよい。水槽には水位を計測する水位計が設けられ、水位に応じて新たに製造した機能水が水槽に補給されるように構成されている。本発明の連続溶解装置で製造した機能水は溶存ガス濃度を所望の濃度に制御できるから、補給された機能水は水槽（循環配管系）の未使用機能水の溶存ガス濃度と合わせることができ、ユースポイントに供給される機能水の濃度は一定に保持でき、安定した電子材料の洗浄等を行うことができる。

Fig. 1 は、本発明装置の一の態様の工程系統図である。本態様においては、超純水に水素とアンモニア水を溶解した微粒子の除去などに用いられる機能水が製造されている。超純水は、膜脱気装置 7 において溶解している気体が除去され、水素を溶解するための気体溶解キャパシティが拡大される。脱気された超純水の流量が流量計 8 により計測され、信号がマスフローコントローラー 9 と流量制御機能を有する薬注ポンプ 14 に送られる。水素ガス発生器 10 等の水素源からの気体溶解膜モジュール 11 への水素の供給量が、超純水の流量に応じてマスフローコントローラー 9 により制御され、所定量の水素が超純水に供給され、溶解される。水素を溶解した超純水に、アンモニア水貯槽 13 から、超純水の流量に応じて所定量のアンモニア水が薬注ポンプ 14 により注入部 6 において注入される。注入されたアンモニア水は、インラインミキサー 15 において均一に混合され、水素とアンモニアを溶解した機能水が製造される。薬液の注入部 6 は気体溶解膜モジュール 11 又は膜脱気装置 7 の上流側に設けてもよい。その場合は気体溶解膜モジュール 11 又は膜脱気装置 7 はインラインミキサー 15 の代用として混合手段とすることができる。機能水の溶存水素濃度が溶存水素濃度計 16 により測定され、pH が pH 計 17 により測定されたのち、ユースポイントに送られる。溶存水素濃度計 16、pH 計 17 は所望の値になっていることを確認するために用いられる。

Fig. 2 は、本発明の連続溶解装置を利用した気体溶解水（機能水）供給装置の

一態様である。気体溶解水供給装置は、機能水製造部Aと機能水供給部Bとから形成されている。機能水製造部AはF i g . 1の溶解装置と同じ構成であるが、さらに、膜脱気装置7への超純水供給配管18に、超純水の供給量を調整する水量調整手段として弁19が設けられている。弁19はその開度調整により流量が0から所望の流量まで調整が可能であり、超純水の供給、供給停止とともに供給流量の制御もできる。水量調整手段としては弁の代わりに、あるいは弁と共にポンプを使用することもできる。

超純水の機能水供給部Bは、水槽21が設けられ、水槽21からユースポイントへ向かう配管22と、ユースポイントから水槽へ戻る配管22'とによって循環配管系が設けられ、配管22には循環配管系に機能水を流す駆動源としてポンプ23が設けられ、さらにポンプの下流側にろ過器24が設けられて形成されている。水槽21は大気と遮断されるように覆い30によって密閉されているが、水槽21の気相部内をでシールできるように水槽の気相部にシールガス供給管26が開口し、図示していないが、水槽の内圧を一定に維持する排気部も設けられている。シールする気体として、気体溶解水に溶解している気体と同一の気体か窒素ガスなどの不活性ガスを用いることができる。前者において、複数の気体を純水又は超純水に溶解する場合には、夫々溶解している気体の分圧に等しい混合ガスを用いることにより、水槽内の気体溶解濃度の変化が抑制されるので、混合ガスを用いるのが望ましい。水槽にはまた機能水製造部Aで得られた機能水が供給される気体溶解水供給配管28が連結されている。さらに、水槽21には水位計25が設けられ、水位計の信号は機能水製造部Aの弁19に伝えられ、弁の開閉、開度の調整が行われるようになっている。貯められている気体溶解水の濃度の変化を抑制するために、水槽21の気相部の容積ができるだけ小さいほうがよい。そのためには、水位計25はできるだけ、気体溶解水の水面が覆い30の下面近くで検出できるようにしたほうがよい。気相部の容積を小さくすることにより、水相に溶解している気体の分圧と気相部の分圧が短時間に平衡状態となり、溶解濃度変化が小さくなる。

このようなF i g . 2の気体溶解水供給装置では、水槽21の機能水は、ポンプ23によって配管22からユースポイントに送られ、ユースポイントで使用されなかった余剰の機能水は配管22'を経て水槽21に戻り、循環配管系を循環する。なお、

循環中にポンプ 2 3 の回転部分から微粒子が発生し、機能水中に含まれる恐れがあるが、ろ過器 2 4 を通過する際に除去される。ろ過器 2 4 として精密ろ過器、限外ろ過器など膜ろ過装置が適している。機能水がユースポイントで使用されると、水槽 2 1 の水位は低下する。水位が下限値に達すると、水位計の信号は弁 1 9 に伝わり、機能水製造部 A への超純水の供給が始まると共に、供給流量が弁開度の調整によって制御される。機能水製造部 A では、F i g . 1 の説明で述べたように、供給された超純水の流量が流量計 8 で計測され、計測値に応じ、超純水に溶解される気体（例えば、水素）の供給量が制御されて気体溶解膜モジュール 1 1 に供給され、水槽の機能水気体溶解濃度と同濃度の機能水が製造される。また同様に、超純水流量に応じて薬液（例えば、アンモニア水）の所定量が機能水に加えられる。製造された機能水は水槽 2 1 へ送られ、未使用の余剰機能水と共に水槽に一旦貯留され、循環配管系を通じてユースポイントでの使用に供される。水槽に新たに製造した機能水を補給し、水槽の水位が上限値になった場合は、水位計の信号により弁 1 9 が閉となり、超純水の供給は停止し、機能水製造部 A における溶解機能は一時休止する。または、たとえ水位計 2 5 で検出されても、機能水製造部 A の清浄度を保つために少量の気体溶解水を継続して通水させてもよい。この場合、貯められていく気体溶解水が水槽 2 1 の容量を超えないようにするために、水槽 2 1 に図示していないオーバーフロー機構を設置して、水槽 2 1 から余分な気体溶解水を排出する。製造された機能水の溶存気体濃度は、超純水流量が変動しても所望濃度に調整できるので、水槽の水位を上限まで急速に回復させる場合でも、ゆっくりと回復させる場合でも、水槽の未使用機能水の濃度と同じにすることができ、一定濃度の機能水をユースポイントに送ることができる。したがって、本発明の気体溶解水供給装置を使用すれば、ユースポイントで余剰となった機能水を水槽に回収し、補給された機能水とともに使用することができる。従来、補給水量が変動すると一定濃度の機能水を得ることが困難であり、余剰の機能水の濃度と一致させることは難しいので、余剰の機能水は外部に排出するか、余剰機能水を一旦脱気処理して超純水として回収していたことと対比すれば、極めて効率的な回収といえる。

なお、水槽における水位は使用量の変動しても高い位置でほぼ一定にしておくことが望ましく、それにより気相と水相の気体成分比が安定し、水中の気体濃度の変化を抑制できる。また、水槽上部の気相はシールガスでシールし、気相の気体成分を一定

に維持させるのがよい。

さらに、循環配管系の適当な位置に、例えば、ポンプ 2 3 とろ過器 2 4 との間に熱交換器を設置すると、ポンプの熱による水温上昇を抑制できるので、機能水の温度条件が一定となりより望ましい。

5 実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

Fig. 1 に示す機能性洗浄水製造装置を用いて水素水を製造した。使用した超純水は窒素ガスが、10～18 ppm、酸素ガスが0.01～2 ppmの溶存ガスを含んでいた。この超純水を膜脱気装置に通水して、溶存窒素ガスが1.5 ppm以下に、溶存酸素ガスが0.5 ppm以下になるまで脱気した。脱気した超純水を溶解部に供給するとともに、カルマンうず流量計から超純水の流量信号を出力し、該信号に基づいてマスフローコントローラーにより水素の供給量を超純水の流量に比例して制御した。水素は、気体透過性の膜を内蔵したモジュールからなる溶解部において、超純水に溶解し、水素水が製造された。

超純水の流量 20 L/min、水素供給量 260 mL/min の条件で水素水の製造を開始した。超純水の流量を、製造開始 30 分後に 10 L/min、製造開始 60 分後に 15 L/min、製造開始 80 分後に 20 L/min、製造開始 110 分後に 25 L/min、製造開始 120 分後に 20 L/min、製造開始 150 分後に 2 L/min、製造開始 180 分後に 20 L/min に変更し、水素水の製造を合計 200 分間行った。

実測した超純水の流量、水素の供給量及び水素水の溶存水素濃度の値を、第 1 表に示す。

第1表

| 時間 (min) | 超純水流量 (L/min) | 水素供給量 (mL/min) | 溶存水素濃度 (mg/L) | 備考 |
|-------------|------------------|-------------------|------------------|---------|
| 1 | 19.45 | 251 | 0.08 | |
| 5 | 19.73 | 256 | 0.80 | |
| 10 | 19.24 | 257 | 1.01 | |
| 14 | 19.64 | 257 | 1.11 | |
| 17 | 19.59 | 257 | 1.12 | |
| 20 | 19.75 | 256 | 1.15 | |
| 25 | 19.53 | 256 | 1.12 | |
| 30 | 10.87 | 135 | 1.11 | 超純水流量変更 |
| 35 | 10.64 | 132 | 1.12 | |
| 40 | 10.97 | 136 | 1.11 | |
| 50 | 10.78 | 138 | 1.12 | |
| 60 | 15.18 | 192 | 1.12 | 超純水流量変更 |
| 65 | 15.27 | 200 | 1.10 | |
| 70 | 15.35 | 201 | 1.15 | |
| 80 | 19.65 | 258 | 1.15 | 超純水流量変更 |
| 90 | 19.88 | 256 | 1.10 | |
| 100 | 19.66 | 256 | 1.15 | |
| 110 | 24.21 | 323 | 1.14 | 超純水流量変更 |
| 113 | 24.08 | 325 | 1.15 | |
| 117 | 24.35 | 327 | 1.15 | |
| 120 | 19.98 | 260 | 1.14 | 超純水流量変更 |
| 130 | 19.72 | 257 | 1.13 | |
| 140 | 19.83 | 258 | 1.12 | |
| 150 | 2.05 | 26 | 1.14 | 超純水流量変更 |
| 160 | 2.04 | 26 | 1.15 | |
| 170 | 2.10 | 26 | 1.13 | |
| 180 | 19.94 | 259 | 1.11 | 超純水流量変更 |
| 182 | 20.09 | 258 | 1.11 | |
| 185 | 20.10 | 260 | 1.13 | |
| 190 | 20.00 | 259 | 1.14 | |
| 200 | 19.97 | 257 | 1.13 | |

第1表に見られるように、超純水の流量約20 L/minの条件で水素水の製造を開始すると、10分後には溶存水素濃度が1.00 mg/Lを超え、14分後に1.11 mg/Lに達し、電子部品洗浄用の機能水として使用可能な状態になる。製造開始30分後、60分後、80分後、110分後、120分後、150分後及び180分後の超純水の流量変更に対して、水素供給量は自動的に制御され、製造される水素水の溶存

水素濃度は、常に $1.10 \sim 1.15 \text{ mg/L}$ の範囲で安定している。

- 本発明装置及び本発明方法を用いることにより、製造開始後しばらくの溶存水素濃度の低い水素水が発生することなく、常に所定の溶存水素濃度を有する水素水を製造することができ、かつ、超純水の流量が変動しても、水素の供給量が超純水量の変動
- 5 に追従して比例的に制御され、常に所定の溶存水素濃度を有する水素水を製造することができる。

産業上の利用可能性

- 本発明の連続溶解装置及び連続溶解方法によれば、主流液体の流量が変動しても、
- 10 安定して一定の気体濃度の溶液を得ることができ、とりわけ精密な清浄表面を必要とする電子材料に用いる洗浄水や表面処理水が無駄なく供給し、再現性よく洗浄や表面処理を行うことができる。また、節水などのために流量を絞った状態から、通常の使用状態に変更する場合にも、機能水の溶存気体濃度は常に一定であり、安定化のための待ち時間の必要がなく、水量の無駄もなくすることができる。
- 15 また、本発明の気体溶解水供給装置によれば、余剰の未使用機能水を回収し再使用することができる。

請求の範囲

1. 主流液体に気体を溶解させる溶解部を有する連続溶解装置において、主流液体の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計と、入力される該信号に基づいて気体の供給量を制御する流量制御機構を有し、且つ気体を溶解させる溶解部の上流部分に主流液体の脱気装置を有することを特徴とする連続溶解装置。
2. 主流液体が純水又は超純水である請求項 1 記載の連続溶解装置。
3. 主流液体に他の液体を注入する手段を有し、該他の液体の注入量を該信号に基づいて制御するようにした、請求項 2 記載の連続溶解装置。
4. 主流液体に気体又は気体と他の液体を連続的に溶解させる連続溶解方法において、気体を溶解する前に該主流液体を脱気し、脱気前又は脱気後の主流液体の流量に基づいて気体の供給量又は気体と他の液体の供給量を制御することを特徴とする連続溶解方法。
5. 純水または超純水の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計および入力される該信号に基づいて純水または超純水に溶解させる気体の供給量を制御する流量制御機構を有する気体溶解装置と、該気体溶解装置への純水または超純水の供給量を調整する水量調整手段とを具備した気体溶解水製造部が設けられるとともに、ユースポイントで使用されなかった余剰の気体溶解水を受ける水槽と、気体溶解水が水槽からユースポイントへ向かい、余剰の気体溶解水が水槽に戻る配管系と、該気体溶解水製造部で得られた気体溶解水を該水槽に供給する気体溶解水供給配管とを具備した気体溶解水供給部が設けられ、該水槽の水位により、該水量調整手段を制御するようにした気体溶解水供給装置。
6. 水槽は密閉型であり、シールガスを供給する供給部を備えており、供給するシールガスは気体溶解水に溶解している気体と同一である請求項 5 記載の気体溶解水供給装置。

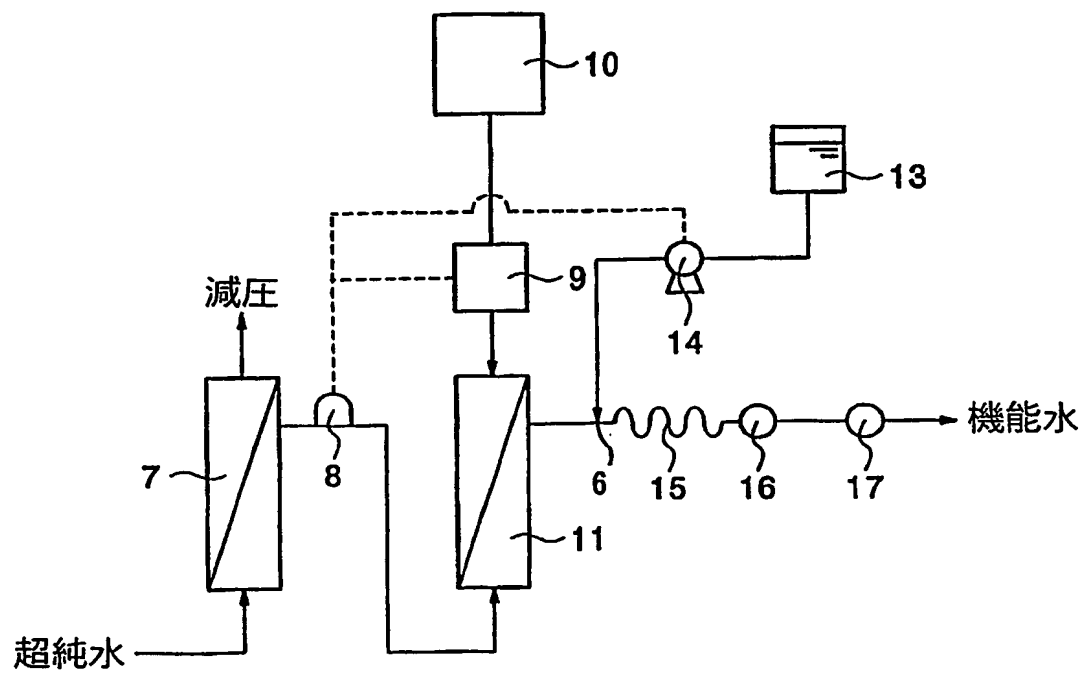


Fig. 1

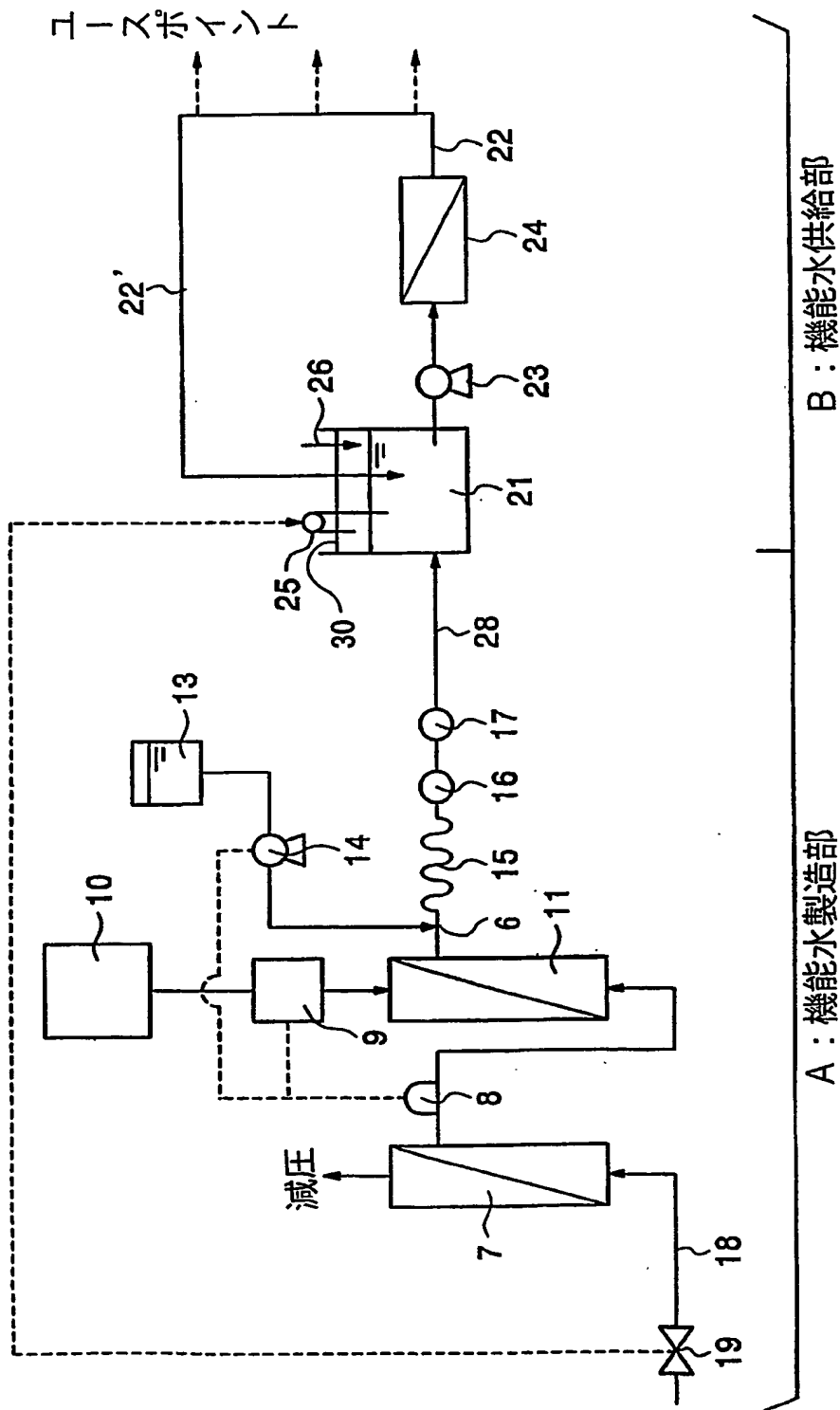


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01F1/00, C02F1/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B01F1/00, C02F1/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 11-138182 A (Kurita Water Industries Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims; page 3, column 3, lines 22 to 27; examples; Fig. 1 (Family: none) | 1, 2, 4 3, 6 |
| X | JP 2001-79376 A (Kurita Water Industries Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Page 3, column 3, lines 9 to 13; examples (Family: none) | 1, 2, 4 |
| X Y | JP 2000-271549 A (Kurita Water Industries Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; page 3, column 3, lines 20 to 31; examples; Figs. 1, 2 (Family: none) | 1, 2, 4, 5 3, 6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p> |
|--|---|

Date of the actual completion of the international search
16 June, 2003 (16.06.03)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2003 (01.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/03289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2000-216130 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 August, 2000 (04.08.00), Claims; page 3, column 3, line 49 to column 4, line 16; page 5, column 7, lines 19 to 39; Figs. 1 to 3 (Family: none) | 3, 6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/03289

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

The technical feature common to claims 1 to 3 is to provide a flowmeter for measuring the flow rate of a mainstream liquid and outputting a signal of the measurement value, a flow-rate control mechanism for controlling the amount of supplied gas according to the signal inputted, and a deaerator for the mainstream liquid disposed upstream from a dissolving unit for dissolving gas.

However, the search has revealed that the invention of claim 1 involving the technical feature is not novel since it is disclosed in JP 11-138182 A (Kurita Water Industries Ltd.) 1999.05.25, the claims, lines 22-27, the third paragraph, page 3, the example, and Fig. 1, JP 2001-79376 A (Kurita Water Industries Ltd.) 2001.03.27, lines 9-13, the third paragraph, page 3, the examples, and JP 2000-271549 A (Kurita Water Industries Ltd.) 2000.10.03, the claims, lines 20-31, the third paragraph, page 3, the examples, and Figs. 1, 2.

Consequently, the common feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since the inventions make no contribution over the prior art.

Therefore, there is no special technical feature common to all claims 1, 2, 3.

Concerning claim 4, there is a relation that the invention of claim 1 relates to a device specially provided for use in the method defined in claim 4. However, the invention of claim 1 makes no contribution over the prior art as mentioned above. Therefore, there is no special technical feature common to claims 1, 4, within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

The technical feature common to claims 5 and 1 is to provide a flowmeter for measuring the flow rate of a liquid into which gas is dissolved and outputting a signal of the measurement value and a flow-rate control mechanism for controlling the amount of supplied gas according to the signal inputted. However, as mentioned above, the technical feature of claim 1 is not novel. Therefore, there is no special technical feature common to claims 5, 1, within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Since there exists no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 between the different inventions can be seen.

Consequently, it appears that claims 1, 2, 3, 4, 5 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01F1/00, C02F1/78

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01F1/00, C02F1/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|-----------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2003 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2003 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2003 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|--------------------|
| X Y | JP 11-138182 A (栗田工業株式会社) 1999. 05. 25、特許請求の範囲、第3頁第3欄第22-27行、実施例、図1 (ファミリーなし) | 1, 2, 4 3, 6 |
| X | JP 2001-79376 A (栗田工業株式会社) 2001. 03. 27、第3頁第3欄第9-13行、実施例 (ファミリーなし) | 1, 2, 4 |
| X Y | JP 2000-271549 A (栗田工業株式会社) 2000. 10. 03、特許請求の範囲、第3頁第3欄第20-31行、実施例、図1、2 (ファミリーなし) | 1, 2, 4, 5 3, 6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.03

国際調査報告の発送日

01.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三



4Q

9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2000-216130 A (栗田工業株式会社) 2000.08.04、特許請求の範囲、第3頁第3欄第49行ー同頁第4欄第16行、第5頁第7欄第19ー39行、図1ー3 (ファミリーなし) | 3,6 |

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

別紙参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

別紙

請求項1乃至3に共通の事項は、主流液体の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計と入力される該信号に基づいて気体の供給量を制御する流量制御機構を有し、且つ気体を溶解させる溶解部の上流部分に主流液体の脱気装置を有することである。

しかしながら、調査の結果、当該技術的特徴を含む請求項1に係る発明は、JP 11-138182 A (栗田工業株式会社) 1999.05.25、特許請求の範囲、第3頁第3欄第22-27行、実施例、図1、或いは、JP 2001-79376 A (栗田工業株式会社) 2001.03.27、第3頁第3欄第9-13行、実施例、或いは、JP 2000-271549 A (栗田工業株式会社) 2000.10.03、特許請求の範囲、第3頁第3欄第20-31行、実施例、図1、2、に記載されているから、新規でないことが明らかになった。

結果として、当該発明は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、上記の共通の事項は特別な技術的特徴ではない。

それゆえ、請求項1、2、3の全てに共通の特別な技術的特徴はない。

請求項4については、請求項1に係る発明が請求項4に係る方法に使用するために特に設計した一つの装置であるという関係を有するが、上述のように請求項1に係る発明は先行技術の域を出ない。したがって、請求項1に係る発明と請求項4に係る発明とには、PCT規則13.2の第2文の意味において、共通する特別な技術的特徴はない。

請求項5に係る発明と請求項1に係る発明とに共通の事項は、気体を溶解させる液体の流量を計測して計測値の信号を出力する流量計及び入力される該信号に基づいて気体の供給量を制御する流量制御機構を有することであるが、上述のように請求項1に係る発明の技術的特徴は新規ではない。したがって、請求項5に係る発明と請求項1に係る発明とには、PCT規則13.2の第2文の意味において、共通する特別な技術的特徴はない。

更に、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的事項と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見出すことはできない。

結局、請求項1、2、3、4、5は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。